

Docket No. 239462US0/hyc

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tsunehiko SUGAWARA, et al.

GAU:

NO: 10/601,806

EXAMINER:

FILED: June 24, 2003

FOR: GLASS FUNNEL FOR A CATHODE RAY TUBE AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-182994	June 24, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

10/60,306

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-182994

[ST.10/C]:

[JP2002-182994]

出 願 人

Applicant(s):

旭硝子株式会社

2003年 6月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3047101

【書類名】 特許願

【整理番号】 20020380

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 21/101

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市北本町 1 丁目 1 0 番 1 号 旭硝子株式会社
 内

 【氏名】 菅原 恒彦

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市北本町 1 丁目 1 0 番 1 号 旭硝子株式会社
 内

 【氏名】 植木 幹夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090918

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 泉名 謙治

【選任した代理人】

 【識別番号】 100082887

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小川 利春

【選任した代理人】

 【識別番号】 100072774

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山本 量三

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 102809

特 2 0 0 2 - 1 8 2 9 9 4

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 陰極線管用ガラスファンネルおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一端に略矩形の開口端を有し、他端にネック部を備え、略矩形のフェース部を有するガラスパネルとともに陰極線管に用いられるガラスバルブを構成する陰極線管用ガラスファンネルであって、前記ガラスファンネルを構成するガラスには、モル百分率で SiO_2 が 60% 以上、 PbO が 7% 以上含有されており、さらに前記ガラスに含有される Na_2O 、 K_2O のモル百分率をそれぞれ WNa 、 WK としたとき、 $0.35 \leq \text{WK} / (\text{WNa} + \text{WK}) \leq 0.6$ であり、陰極線管を製造するべくガラスバルブの内部を真空にしたときに発生する引張応力が最大となるべき位置を含む領域の少なくとも外表面に、化学強化により圧縮応力層が形成されており、かつ化学強化された領域の外表面および該外表面に対向する内表面の一方または両方がイオン交換着色されていることを特徴とする陰極線管用ガラスファンネル。

【請求項 2】

陰極線管組立て時に発生する熱応力が最大となる位置を含む領域、および陰極線管動作時に発生する熱応力が最大となる位置を含む領域のうちの何れか一方の領域または両方の領域の少なくとも外表面に、化学強化により圧縮応力層が形成されており、かつ化学強化された領域の外表面および該外表面に対向する内表面の一方または両方がイオン交換着色されている請求項 1 に記載の陰極線管用ガラスファンネル。

【請求項 3】

化学強化によってガラス中に注入されている強化用イオンがカリウムイオンであり、イオン交換着色用イオンが銀イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオンおよび錫イオンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つ以上である請求項 1 または 2 に記載の陰極線管用ガラスファンネル。

【請求項 4】

化学強化によってガラス中に注入されたカリウムイオンの濃度が、前記圧縮応

力層の厚さ方向に略階段関数的に分布している請求項 1、2 または 3 に記載の陰極線管用ガラスファンネル。

【請求項 5】

ガラスバルブ内部を真空にすることにより前記ファンネル部の外表面に発生する引張応力の最大値を σ_{VF} 、前記圧縮応力層の最大圧縮応力値を σ_{cm} としたとき、該 σ_{cm} と σ_{VF} との関係が、 $0.03 \leq |\sigma_{VF} / \sigma_{cm}| \leq 0.5$ である請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載の陰極線管用ガラスファンネル。

【請求項 6】

前記ガラスファンネルの電子ビーム偏向角度が 120 度以上である請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載の陰極線管用ガラスファンネル。

【請求項 7】

陰極線管用ガラスファンネルにおいて化学強化される領域のガラスと、該ガラス中のアルカリイオンよりも大きいイオン半径を持つアルカリイオンを含む溶融塩とを接触させるとともに、前記ガラスに両側から電圧を印加し、ガラス中のアルカリイオンと、前記溶融塩中におけるガラス中のアルカリイオンより大きいイオン半径をもつアルカリイオンとをイオン交換させる電界アシスト型化学強化法によって前記領域のガラスを化学強化する際、前記溶融塩にイオン交換着色用イオンを共存させて化学強化領域のガラスをイオン交換着色することを特徴とする陰極線管用ガラスファンネルの製造方法。

【請求項 8】

前記溶融塩が硝酸カリウムであり、該溶融塩に硝酸銀を 5 ～ 50 モル% 混合する請求項 7 に記載の陰極線管用ガラスファンネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、部分的に化学強化された領域がイオン交換着色されている陰極線管用ガラスファンネルおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年において陰極線管以外の映像表示装置が数多く実用化され、陰極線管はそれらとの対比から表示装置としての奥行きと重さが、大型化に伴なって大きな欠点として取り上げられている。そのため、奥行きを短縮したり、軽量化することが強く求められている。しかし、従来の陰極線管において奥行きを短縮すれば、陰極線管の構造上の非対称性も増大して、ガラスの破壊強度をはるかに超える大きな引張り真空応力がガラスファンネルに形成されるという問題が生じる。同時に、陰極線管の上記非対称性と大型化による肉厚差の増大は、陰極線管の製造工程や動作時に発生する熱応力をも増加させる。

【 0 0 0 3 】

また、ガラス肉厚を薄くして軽量化を行うと、通常ガラスの剛性低下により変形エネルギーの増加を引き起こし、変形エネルギーの増加はとりわけ引張応力を増大させるので、破壊による安全性の低下や遅れ破壊による信頼性の低下を助長させる。ガラス肉厚を増加させれば、変形エネルギーを抑制して前記応力の増大を防止できるが、その反面として質量が増加する。

【 0 0 0 4 】

従来、陰極線管用ガラスファンネルの軽量化を図る手段としては、特許第 2 9 0 4 0 6 7 号に例示されているように、物理強化法等を用いてガラスパネルの表面にガラス厚さの $1/6$ 程度の厚さの圧縮応力層を形成することが実用化されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、ガラスファンネルの場合、例えば、対角径が 8 6 c m の画面を有し、偏向角度が 1 1 0 度の陰極線管用ガラスファンネルでは、一般にガラスパネルとの封着部の最大ガラス厚さは 1 3 m m を上回り、一方ネック部との封着部の最小ガラス厚さは 3 m m を下回る。つまり、最大肉厚が、最小肉厚の 4 倍を超えることから、このように不均一肉厚分布を有するガラスファンネルを均一に急冷することは不可能である。その結果、不均一な温度分布に依存して表面に大きな引張り性の残留応力が圧縮応力と共存的に発生することから、物理強化法によるガラスファンネルの強化は実用に至っていない。

【 0 0 0 6 】

一方、ガラスファンネルの表面を化学強化法によって強化し、軽量化を図ることが知られている。この方法は、徐冷域以下の温度でガラス中の特定のアルカリイオンをそれよりも大きいイオンで置換し、その容積増加で表面に圧縮応力層を作る方法である。このような熱拡散による化学強化法（以下、熱拡散法とする）は、比較的大きな圧縮応力が得られ、かつ不要な引張応力を形成しない点で、物理強化法より軽量化に有利である。

【 0 0 0 7 】

一般に、ガラスファンネルに用いられるガラスは、主要成分として、 SiO_2 を 6 0 モル % 以上、また X 線吸収能を高めるために、 PbO を 7 ～ 8 . 5 モル % 程度含有している。さらに、熱膨張係数を他の材料のそれと整合させる必要性や、ガラスの溶解性、成型性を考慮し適度な高温粘性を確保する必要性から、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属酸化物を含有している。

【 0 0 0 8 】

一方、上記ガラスは、陰極線管動作中の高電圧に耐え絶縁破壊を起こさぬよう、高電気抵抗であることを必要とする。このため、ナトリウムとカリウムの 2 成分をバランスさせ、混合アルカリ効果により高電気抵抗にしている。例えば、ガラスファンネルに用いている一般的なガラスの組成は、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{R}_2\text{O} - \text{R}'\text{O}$ 系（ R_2O : アルカリ金属酸化物、 $\text{R}'\text{O}$: アルカリ土類酸化物）を採用している。電気抵抗を高めるためには、易動度が高いリチウムイオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオン等の比較的イオン半径が小さいアルカリの含有量に注目すればよい。通常、ガラスファンネルの組成にはリチウム酸化物を含む必要はなく、ナトリウム酸化物とカリウム酸化物が共に、モル百分率で 5 ～ 9 % 程度含有されている。

【 0 0 0 9 】

前記ガラスに、熱拡散によりナトリウムイオンをカリウムイオンに置換する化学強化法を用いた場合、ナトリウム酸化物とカリウム酸化物の量を既にバランスさせているので、カリウムイオンの易動度が低く、例え約 4 5 0 °C で KNO_3 の熔融液中に 2 4 時間浸漬したとしても、圧縮応力層として高々 3 0 μm から 4 0 μm 程度しか得られない。また、圧縮応力値は、表面で 8 0 M P a 程度の値を有

するものの、深さ方向にすなわちガラスの表面から内部に向かって指数関数的に減衰する。陰極線管の製造工程や市場で受ける加傷の深さは、圧縮応力層と同程度のため、圧縮応力層が薄すぎると圧縮応力層の厚さを超える加傷に対しては効果が失われる。さらに、陰極線管の状態では、真空応力が負荷され、前記引張り真空応力と圧縮強化応力が重畳される結果、有効な圧縮応力層の厚さが大幅に減少し信頼性が損なわれる欠点を有している。

【 0 0 1 0 】

一方、熱拡散によるイオン交換以外にも、電界アシスト型化学強化法（以下、電界アシスト法という）による化学強化が知られている。この方法は、特開 2 0 0 1 - 3 0 2 2 7 8 公報に例示されているように、硝酸カリウム溶融液もしくは硝酸ナトリウム溶融液またはこれらを混合した溶融液中に浸漬し、イオン交換するガラス表面側の溶融液中に陽極を設け、逆側の面が浸漬する溶融液中に陰極を設け、直流電圧を印加し、歪み点以下の温度でイオン交換を行うのが一般的である。

【 0 0 1 1 】

この方法の特徴は、電界を印加することによって、比較的イオン半径の大きな注入イオンの易動度を高めてガラス内の比較的イオン半径の小さなイオンと置換させ、短時間内に十分な圧縮応力値と圧縮応力層深さ（厚さ）を形成することにある。本発明者は、これまでに該電界アシスト化学強化を応用し、ガラスファンネルの特定領域を部分的に化学強化することによって、軽量でかつ超扁平なガラスファンネルを製造することに成功している。

【 0 0 1 2 】

このような新規の製造加工技術の実施化により、ガラスファンネルの製造加工工程あるいは陰極線管の製造工程には、仕様の異なる多品種のガラスファンネルが同時に供給される場合があり、例えば、化学強化されたガラスファンネルと未強化のガラスファンネルとが共存すると、両者は外観上で全く区別がつかいないために、製造工程や製品の管理が困難であるばかりでなく、両者が混入し合う等のトラブルが発生する恐れがあった。

【 0 0 1 3 】

一方、ガラスの着色法としては、ガラス原料中に着色成分を添加して溶解し、発色させる方法、ガラス表面に銀塩または銅塩の水溶液またはこれらの水溶液と粘土などの混合物等を塗布して加熱し、ガラスのアルカリイオンと銀または銅イオンとイオン交換しその後還元雰囲気中で加熱し前記イオンを還元して原子状とした後、さらにコロイド凝集させて発色させるいわゆるステイニング法、高温のガラスと熔融金属を接触させ、前記ガラスと熔融金属との間に電圧を印加してガラス中に前記金属を注入する方法等があるが、これらの方法はいずれも化学強化部分を着色する技術思想は持っていない。

【 0 0 1 4 】

また、化学的方法（イオン交換法）によりガラスの強化と着色を行う試みが以前より検討されている。この方法ではガラス中のアルカリイオンよりイオン半径の大きいカリウムイオンで強化し、銀イオンで着色している。例えば、特開昭46-1329号には、カリウムイオンと銀イオンを含有している熔融塩浴中に浸漬する方法が知られているが、この方法で自動車用板ガラスのようなソーダ・ライムガラスを熱拡散法により処理しても、所望の強化と十分な着色とを同時に得ることができないので、先に銀塩浴中に浸漬し、その後カリウム塩浴中に浸漬して着色と強化を2工程でする方法が記載されている。

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

部分的に化学強化されたガラスファンネルは、前記した如く形状が類似している未強化品との識別を容易にしかも確実に行う目的で、強化部分が目視で判別できるように該部分を着色することが求められている。しかしながら、前述した板ガラスのような一般ガラス製品における従来技術では化学的方法により強化と着色を行うとき、強化工程と着色工程を別々に行うため、各工程毎に設備と作業スペースが必要となり、また時間や人手もそれぞれの工程にかかることから、製造コストが高くなるという問題がある。

【 0 0 1 6 】

前述のカリウムイオンと銀イオンとを同時に含有している無機塩浴中に浸漬する方法は1工程で済むが、銀イオンとカリウムイオンとを主成分とする混合塩浴

の銀含有率が微妙に影響し、銀含有率が低いと強化は充分であるが、着色はきわめてわずかであり、また銀含有率が高いと着色は鮮明になるが強化は不十分になり、満足できる製品は得られないとされていた。

【 0 0 1 7 】

また、通常のソーダ・ライムガラスと組成が全く異なるガラスファンネルの化学強化部分を、強化と同時にイオン交換法で着色することは知られていない。本発明はかかるガラスファンネルを化学的方法によって部分的に強化と着色を同時に行ない、該強化部分が着色されているガラスファンネルとその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述の課題と目的に鑑みてなされたもので、ガラスファンネルのガラス組成を特定するとともに、該ガラスファンネルを化学強化に寄与する塩と着色に寄与する塩とを共存させて電界アシスト法で部分化学強化と着色を同時に行うことにより、化学強化部分と着色部分とが完全に一致したガラスファンネルが得られることを見出し完成したもので、次の陰極線管用ガラスファンネルとその製造方法を提供する。

【 0 0 1 9 】

1. 一端に略矩形の開口端を有し、他端にネック部を備え、略矩形のフェース部を有するガラスパネルとともに陰極線管に用いられるガラスバルブを構成する陰極線管用ガラスファンネルであって、前記ガラスファンネルを構成するガラスには、モル百分率で SiO_2 が 60% 以上、 PbO が 7% 以上含有されており、さらに前記ガラスに含有される Na_2O 、 K_2O のモル百分率をそれぞれ WNa 、 WK としたとき、 $0.35 \leq \text{WK} / (\text{WNa} + \text{WK}) \leq 0.6$ であり、陰極線管を製造するべくガラスバルブの内部を真空にしたときに発生する引張応力が最大となるべき位置を含む領域の少なくとも外表面に、化学強化により圧縮応力層が形成されており、かつ化学強化された領域の外表面および該外表面に対向する内表面の一方または両方がイオン交換着色されていることを特徴とする陰極線管用ガラスファンネル。

2. 陰極線管組立て時に発生する熱応力が最大となる位置を含む領域、および陰極線管動作時に発生する熱応力が最大となる位置を含む領域のうちの何れか一方の領域または両方の領域の少なくとも外表面に、化学強化により圧縮応力層が形成されており、かつ化学強化された領域の外表面および該外表面に対向する内表面の一方または両方がイオン交換着色されている上記1の陰極線管用ガラスファンネル。

3. 化学強化によってガラス中に注入されている強化用イオンがカリウムイオンであり、イオン交換着色用イオンが銀イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオンおよび錫イオンからなる群より選ばれる少なくとも1つ以上である上記1または2の陰極線管用ガラスファンネル。

4. 化学強化によってガラス中に注入されたカリウムイオンの濃度が、前記圧縮応力層の厚さ方向に略階段関数的に分布している上記1、2または3の陰極線管用ガラスファンネル。

5. ガラスバルブ内部を真空にすることにより前記ファンネル部の外表面に発生する引張応力の最大値を σ_{VF} 、前記圧縮応力層の最大圧縮応力値を σ_{cm} としたとき、該 σ_{cm} と σ_{VF} との関係が、 $0.03 \leq |\sigma_{VF} / \sigma_{cm}| \leq 0.5$ である上記1～4のいずれか一つの陰極線管用ガラスファンネル。

6. 前記ガラスファンネルの電子ビーム偏向角度が120度以上である上記1～5のいずれか一つの陰極線管用ガラスファンネル。

7. 陰極線管用ガラスファンネルにおいて化学強化される領域のガラスと、該ガラス中のアルカリイオンよりも大きいイオン半径を持つアルカリイオンを含む溶融塩とを接触させるとともに、前記ガラスに両側から電圧を印加し、ガラス中のアルカリイオンと、前記溶融塩中におけるガラス中のアルカリイオンより大きいイオン半径をもつアルカリイオンとをイオン交換させる電界アシスト型化学強化法によって前記領域のガラスを化学強化する際、前記溶融塩にイオン交換着色用イオンを共存させて化学強化領域のガラスをイオン交換着色することを特徴とする陰極線管用ガラスファンネルの製造方法。

8. 前記溶融塩が硝酸カリウムであり、該溶融塩に硝酸銀を5～50モル%混合する上記7の陰極線管用ガラスファンネルの製造方法。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

本発明において、陰極線管用ガラスバルブを形成するガラスファンネルは、陰極線管にしたとき内部が真空の外表面に大気圧が負荷されることによって発生する引張り真空応力が最大となる位置を含む領域、および更に必要に応じて陰極線管組立て工程もしくは陰極線管動作時において発生する熱応力が最大となる位置を含む領域の少なくとも外表面に、化学強化により圧縮応力層が形成されており、かつ該化学強化された領域のガラスがイオン交換着色されている。

【 0 0 2 1 】

前記陰極線管用ガラスバルブは、図 1 に示す如く、略矩形のフェース部を有するガラスパネル 2 と、略矩形の開口端を有するボディ部 3 の端部にネック部 4 を備えたガラスファンネル 1 からなっている。図 2 は該ガラスファンネル 1 の一例を示す斜視図で、その基本形体は従来のものと実質同一で全体的に漏斗状をしており、ボディ部 3 は端部に略矩形の開口端 5 を有している。

【 0 0 2 2 】

このようなガラスファンネル 1 を用いて陰極線管を製造したとき、最大引張り真空応力は長辺側のボディ部 3 の外表面の短軸上で開口端 5 の近傍部分 6、すなわち長辺側ボディ部外表面の中央部で開口端 5 に近い領域に発生することが多い。この最大引張り真空応力は、ガラスファンネル 1 の形状、大きさあるいは肉厚などによって変わるため一定でないが、特に奥行きを短縮するために偏向角度を大きくすると非球性が強くなるため増大し、例えば対角径が 7 6 c m、偏向角度が 1 3 5 度のガラスファンネルでは、1 6 M P a 程度に達することがある。この最大引張り真空応力のために、この部分は外力や加傷に対して強度的に一番弱い箇所とされている。さらに、ガラスファンネル 1 には、陰極線管組立てにおける封着工程もしくは陰極線管動作時において発生する熱によって熱応力が生じる。その最大応力は、図 2 に点線で示すように通常はボディ部 3 の外表面のヨーク部に近い領域 7 に発生し、その応力値としては 1 0 ～ 1 5 M P a 程度である。したがって、前記の真空応力に比べると小さいため、該領域を起点にガラスファンネル 1 が破壊することはほとんどないが、ガラスファンネル 1 の強度を低下させる

要因の一つであることに変わりない。

【 0 0 2 3 】

そこで、本発明はこのようなガラスファンネルにおいて前記の最大引張り真空応力が発生する箇所およびその周辺の領域、すなわち前記引張り真空応力の最大値を含む領域の少なくとも外表面を化学強化し、該領域のガラスの少なくとも外表面に圧縮応力層を形成している。さらに、必要があれば前記最大熱応力が発生する箇所およびその周辺の領域、すなわち熱応力の最大値を含む領域の少なくとも外表面をも化学強化し、同様に圧縮応力層を形成している。前記の各領域の内表面には圧縮応力が発生しているので、通常は外表面だけを化学強化すれば充分であるが、必要があれば内表面を化学強化してもよい。

【 0 0 2 4 】

さらに、本発明は前記化学強化を電界アシスト法により行う際に、化学強化に寄与する塩に着色に寄与する塩を混合することによって、化学強化部分のガラスをイオン交換着色する。

【 0 0 2 5 】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明において、ガラスファンネルのボディ部のガラスは、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-R}_2\text{O-R}'\text{O}$ 系（ R_2O ：アルカリ金属酸化物、 $\text{R}'\text{O}$ ：アルカリ土類酸化物）を採用している。この系のガラスはガラスファンネルとして知られているもので、電気特性とX線遮蔽効果を得るために、 SiO_2 が60モル%以上、 PbO が7モル%以上含有されている。このような系のガラス組成で混合アルカリ効果を発現し、所望の化学強化を実現させるために、重量百分率で Na_2O と K_2O の含有量の総和に対する K_2O 含有量を次のように規定している。

【 0 0 2 6 】

すなわち、 Na_2O 、 K_2O のモル百分率をそれぞれ WNa 、 WK とすると、 K_2O 含有量が $0.35 \leq \text{WK} / (\text{WNa} + \text{WK}) \leq 0.6$ を満たすようにする。 $\text{WK} / (\text{WNa} + \text{WK})$ が $0.35 \sim 0.6$ の範囲であれば、高い電気抵抗が得られ、化学強化にも適合する。また、化学強化を容易するためにリチウムを加えた組成の系にしたとしても、モル百分率で2%を超える含有量は、膨張係数の整

合性や経済性から現実的ではない。2%未満のリチウムが含有される組成の系においても、リチウム酸化物とナトリウム酸化物とカリウム酸化物の含有量の総和に対するカリウム酸化物含有量の比が0.35～0.6の範囲であれば、混合アルカリ効果を発現し高い電気抵抗が得られる。

【0027】

陰極線管に作用する内外圧力差は面内で一様な分布荷重のため、ガラスファンネルにおいて引張り性の真空応力の領域は、最大引張り真空応力 σ_{VF} が生じる箇所から圧縮性の真空応力に変わる中立点まで徐々に変化して分布し、ガラスファンネル表面で無視し得ない面積を占有する。

【0028】

最大引張り真空応力 σ_{VF} を10MPa未満にしたガラスファンネルの形状仕様にすると、強化を必要とする領域が狭まる利点はあるものの、軽量化が充分達成されなくなる。一方、 σ_{VF} が40MPaを超える仕様にすると、軽量化には充分に対応できても、引張り性の真空応力の領域が拡大し、ガラスパネルとの封着部付近に生じる引張り真空応力が増すために、この部分の真空応力をガラスファンネルの材料強度よりは低い封着材料の強度以下に抑制することが困難になる。したがって、このようなガラスファンネルは、それ自体の強度は仮に部分的な化学強化で達成できたとしても、封着部の強度が得られなくなるために、部分強化する利点を損なうので好ましくない。

【0029】

また、部分強化する利点を最大限に活かすためには、ガラスファンネルのボディ部を構成する双対の短辺部、長辺部のうちいずれか一方のみを部分強化すればよい形状仕様が好ましい。すなわち、最大引張り真空応力 σ_{VF} を含まない辺側の引張り真空応力が10MPa未満になるガラスファンネルの形状仕様が、そのような領域を強化する必要がなくなるのでより好ましい。

【0030】

本発明において、ガラスファンネルの最大引張り真空応力 σ_{VF} を含む領域と最大熱応力を含む領域の化学強化は、位置だけが異なるだけで他は同じであること、および、最大熱応力は最大引張り真空応力に比べると小さく、通常は最大引張

り真空応力を含む領域の部分強化で充分であることから、最大引張り真空応力 σ_{VF} を含む領域の化学強化についてのみ説明し、最大熱応力を含む領域の化学強化については説明を省略する。

【0031】

ガラスファンネルのガラス組成のように、注入アルカリイオンと置換されるアルカリイオンがバランスしているガラスの化学強化の場合、熱拡散法と電界アシスト法とでは、図3に示すようにガラス内に注入されたアルカリイオンの濃度の分布および深さが全く異なる。熱拡散法では、注入アルカリイオンの濃度の増分が、表面から指数関数的に急激に減衰し、表面から比較的浅いところでガラス組成が有する本来の濃度に均衡する。

【0032】

一方、電界アシスト法を用いた場合、陽極側から陰極側に向かって、電界の助けによりイオンの易動度が高まり、比較的容易にイオンを注入することが可能となるので、表面からかなり深いところまで比較的大きな濃度増分が得られる。それより更に深くなると、注入アルカリイオン濃度は垂直に近い分布で急激に減衰する。イオン交換処理条件によりその分布に微妙な差異は生じても、電界アシスト法の特有のものであるので、分布の基本は同じである。電界アシスト法で注入されるアルカリイオンの濃度分布は、表面から内部に向かってこのように略階段関数的に変化し、熱拡散法の指数関数的な分布とは著しく異なっている。なお、注入アルカリイオン濃度の測定は、例えば化学強化された部分のガラスを表面から垂直に切断し、その切断面を鏡面まで加工して試料を作成し、該試料をX線マイクロアナライザーで表面方向からガラス内面方向へ走査させることにより、アルカリイオンの濃度分布として測定できる。

【0033】

化学強化により得られた圧縮応力層の応力分布は、該注入アルカリイオン濃度に比例するので、注入アルカリイオン濃度の濃度分布が略階段指数的であれば、該応力分布も図4に示す如く同様に略階段関数的となる。したがって、電界アシスト法による圧縮応力層は、熱拡散法の圧縮応力層に比べて圧縮応力が表面からガラス内部に向かってそれほど減衰しないで分布し、かつ圧縮応力層も数倍程度

に厚い。また電界アシスト法は、イオン注入に要する時間が短いことも有利である。

【 0 0 3 4 】

電界アシスト法を用いて、ガラスの歪み点より例えば 2 0 ℃ 程度低い比較的低温域でイオン交換を行なった場合、前記圧縮応力層内の圧縮応力値は、図 4 に示すように表面付近の最大値 σ_{cm} から漸減し深さ t_c の点でゼロに減衰する。また、表面から t_c までの強化応力の分布は、前述の注入アルカリイオンの濃度変化に比例する。したがって、仮に引張り真空応力が作用し重畳されたとしても、略階段関数的な強化応力分布を有するので、熱拡散法の場合のように圧縮応力層の有効厚さが大幅に減少することが避けられる。

【 0 0 3 5 】

また、電界アシスト法において処理温度をより低くすると、応力緩和が抑制されるのでより高い圧縮応力値が得られる。しかし、強化圧縮応力 σ_{cm} が 3 5 0 M P a を超えた場合、圧縮応力層に隣接する内部に過大な引張応力層を形成するので好ましくない。すなわち、機械衝撃を受けた際に、強化領域以外で生じた亀裂が強化領域に伸展して、かかる引張応力層を貫通する際に、蓄えられた引張りエネルギーを開放しようとして一瞬のうちに破壊し、陰極線管の真空作用により激しい爆縮を招く問題を生じる。

【 0 0 3 6 】

ガラスの歪み点近傍または歪み点から 2 0 ℃ 程度まで高い比較的高温域で電界アシスト法によりイオン交換を行なった場合、図 4 に示すように、表面近くでは、電界アシスト法によるイオン交換処理の間に応力緩和が生じて強化応力が減少する。その結果、応力緩和が生じている深さまでは、強化圧縮応力の分布と注入アルカリイオン濃度分布が比例しなくなるが、温度が高すぎたり、処理時間が長すぎなければ応力緩和を比較的低い範囲内に抑制でき、表面から深さ t_c までの間のいずれかの点で最大圧縮応力 σ_{cm} を確保することが可能である。この最大圧縮応力 σ_{cm} より深い領域では、注入アルカリイオンの濃度分布と強化応力分布の比例関係がほぼ保たれる。表面近くの前記応力緩和は、僅かであるから何ら支障ない。

【 0 0 3 7 】

前記温度より更に高い温度領域でイオン交換を行うと、応力緩和が大きくなり、最大圧縮応力 σ_{cm} が 8 0 M P a 未満に低下するのみならず、前記比例関係が失われ好ましくない。したがって、処理温度領域としては、 $-50^{\circ}\text{C} \leq$ ガラスの歪み点 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、より好ましい範囲は $-30^{\circ}\text{C} \leq$ ガラスの歪み点 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ である。

【 0 0 3 8 】

以上から、 σ_{VF} と σ_{cm} との関係は、 $0.03 \leq |\sigma_{VF} / \sigma_{cm}| \leq 0.5$ である範囲が好ましい。すなわち、 $|\sigma_{VF} / \sigma_{cm}|$ が 0.03 未満であると、前記したように 3 5 0 M P a を超えるような σ_{cm} が必要になるために、破壊特性が悪化し安全性が低下する。また、 $|\sigma_{VF} / \sigma_{cm}|$ が 0.5 を超えると、最大引張り真空応力 σ_{VF} に対する σ_{cm} の割合が小さくなり、陰極線管に要求される所期の安全度が得られなくなる。

【 0 0 3 9 】

また、本発明において σ_{VF} および σ_{cm} は、それぞれ主にガラスファンネルの設計仕様および化学強化条件により決められるが、ガラスファンネルの軽量化と化学強化の効率化を図りながら前記条件を満たすことができるようにするためには、前記の理由から σ_{VF} は 1 0 ～ 4 0 M P a の範囲が望ましい。また、 σ_{cm} は 8 0 ～ 3 5 0 M P a の範囲が望ましい。

【 0 0 4 0 】

ガラスの遅れ破壊が、表面に存在する水分に影響される応力腐食現象であることから、たとえガラス表面に破壊のソースとなり得る傷が存在していても、圧縮応力状態にあれば、亀裂が進行せず遅れ破壊は生じないことが知られている。このことを化学強化されたガラスファンネルを用いた陰極線管にあてはめて考えると、最大引張り真空応力が存在する領域が圧縮応力状態にあるならば、遅れ破壊は生じない。

【 0 0 4 1 】

熱拡散法による応力分布は、前述したように指数関数的であるため、強化圧縮応力に匹敵する大きさの引張り真空応力が作用した場合、有効な圧縮応力層の厚

さが急激に減少する。これに対し、電界アシスト法で得られる圧縮応力層の応力分布は、略階段関数的であるから、たとえ強化圧縮応力に匹敵する程度の大きさの引張り真空応力が作用したとしても、厚さ自体の減少はほとんど無視し得る。

【 0 0 4 2 】

また、圧縮応力層の有効な厚みとしては、図 4 に示すように強化圧縮応力と最大引張り真空応力 σ_{VF} がバランスする点 t_1 までの深さと見なすことができる。この t_1 としては、 $60 \sim 200 \mu m$ であるのが好ましい。最大引張り真空応力 σ_{VF} や加傷に対する圧縮応力層の有効な厚みを確保するために、 t_1 としては $60 \mu m$ 以上を確保する必要がある。通常の使用状態で、動作中の陰極線管の表面が受ける加傷の深さは、# 150 エメリー紙による加傷の深さと同程度の $30 \mu m$ またはそれ以下であることが知られている。また、鋭利なカッターナイフなどによる加傷は、 $60 \mu m$ 程度の深さを想定すればよい。したがって、圧縮応力層の厚さが $60 \mu m$ より小さくなると、最大引張り真空応力が作用したとき、所要の厚さの確保が困難になるとともに、想定される加傷に対する安全度が得られなくなる恐れがある。

【 0 0 4 3 】

しかし、 t_1 が $200 \mu m$ を超えた場合、イオン交換に要する時間が長くなるばかりでなく、長すぎることに起因して表面で応力緩和が発生する。さらに、前記したように圧縮応力層に隣接するガラス中心部に大きな引張応力層を形成し実用性がなくなる。

【 0 0 4 4 】

ガラスファンネルの形状仕様を決める場合、軽量化やガラスファンネルの成型上の観点から、最大引張り真空応力 σ_{VF} が発生しない辺側に、例えば σ_{VF} が長辺側に生じるときは該長辺側と隣り合う短辺側のボディ部外表面に、 $10 MPa$ 以上の大きさで、 σ_{VF} に次ぐ第二のピークとなるような引張り真空応力の領域を設けることがある。このような場合には、前記したように最大引張り真空応力 σ_{VF} が発生する長辺側のボディ部外表面を部分的に化学強化するとともに、短辺側の該領域も部分的に化学強化するのが好ましい。つまり、ボディ部外表面の $10 MPa$ 以上の引張り真空応力が発生する領域を、必要に応じ適宜化学強化する。

【0045】

この場合、長辺側と短辺側のそれぞれの強化域同志は、必要とされる強化圧縮応力の大きさも強化応力層の厚みも異なるので、一対の電極のみを設けて、隣り合う辺にまたがる領域を該電極でイオン交換し連続的な強化領域にすることは避け、少なくとも陽極に関しては、電圧や時間の制御が容易なように四辺すべてのボディ部外表面に独立して設け、分離した電極構造にするのが好ましい。

【0046】

本発明は、前記した如くガラスファンネルの化学強化領域のガラスをイオン交換着色し、これにより目視で化学強化製品あるいは化学強化領域の判別もしくは識別ができるようにしている。つまり、化学強化領域のガラスに着色用イオンを注入して、該領域のガラスをガラスファンネルの固有の色と異なる色に着色する。前記着色用イオンとしては、銀イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオンおよび錫イオンからなる群より選ばれる少なくとも1つ以上を挙げることができる。これらのうち、とりわけ銀イオンが着色性やイオン注入のしやすさなどの点で優れているので、通常は銀イオンを注入する。

【0047】

化学強化領域のガラスに対して着色用イオンを注入する場合、通常は後述するように化学強化用の溶融塩に着色用イオンを含有する塩を混入して着色用イオンと強化用イオンとを共存させ、イオン交換強化処理と同時に着色用イオンを注入して着色する。したがって、例えば、カリウムイオンでイオン交換してガラスファンネルの最大引張り真空応力を含む領域の外表面を化学強化するときには、該外表面の化学強化部分のガラスがイオン交換着色される。もちろん、化学強化が前記領域の内表面にもできるように、該内表面をイオン交換着色することも可能である。化学強化とイオン交換着色とを同時に行う場合、着色用イオンの注入量が多すぎると、化学強化で得られる圧縮応力が減少し十分な強度が得られなくなり、また注入量が少なすぎると圧縮応力はほとんど減少しないが、着色にむらが生じ良好な着色が得られない。着色用イオンの注入によって、前記圧縮応力は着色用イオンを注入しないときに比べて減少するが、本発明はガラスファンネルのガラス組成に着色用イオンの注入量を適正化させることによって、前記圧縮応力

の減少量を小さくし所望の強度を確保している。

【 0 0 4 8 】

本発明は、電子ビームの偏向角度が大きいガラスファンネルおよび該ガラスファンネルを使用した偏平化された陰極線管に効果的である。図 5 は、旭硝子社製の例えば対角径が 8 6 c m、アスペクト比 1 6 : 9 のスクリーンを有する陰極線管用ガラスファンネルについて、電子ビームの対角偏向角度を大きくした場合の、ガラスファンネルのボディ部に発生する最大引張り真空応力と偏向角度との関係を示したものである。なお、偏向角度は、仮想基準線であるリファレンス線の中心とフェース内面对角軸の有効端を結ぶ線の角度により決める。（（社）電子情報技術産業協会 規格 E I A J E D - 2 1 3 4 B による）

【 0 0 4 9 】

図 5 から明らかなように、ガラスファンネルのボディ部の最大引張り真空応力は、偏向角度が大きくなるにつれて、偏向角度が 1 1 0 度の場合の 1 0 M P a から、1 3 5 度の場合の 6 7 M P a まで急激に増大する。このように大きい引張り真空応力に対し、物理強化で十分な強度を確保することは無理である。このことから本発明が偏平化されたガラスファンネル、特に偏向角が実質的に 1 2 0 度以上の広角のガラスファンネルに対し、軽量化の効果が大きいことが分かる。

次に、本発明の電界アシスト法による化学強化方法およびイオン交換着色方法について具体的に説明する。

【 0 0 5 0 】

本発明は、前記したように混合アルカリ効果を得るためにアルカリ酸化物をバランスさせたガラス組成のガラスファンネルに適し、該ガラスファンネルの引張り真空応力や熱応力が局部的に高い領域を、部分的または選択的に強化するとともにイオン交換着色するものである。つまり、ガラスファンネルのボディ部外表面を一様に電界アシスト法で強化、着色するのではなく、ボディ部外表面のうち大きい引張り真空応力が発生し破壊しやすい部分、具体的には最大引張り真空応力 σ_{VF} が発生する箇所を含む領域や熱応力の最大値を含む領域、更に必要に応じ強度的に障害となるような一定以上の引張り真空応力が発生する領域（以下、強化領域と総称する）を、部分的に処理するものである。

【 0 0 5 1 】

このようなガラスファンネルの強化領域をイオン交換により部分強化および部分着色するには、ペースト化学強化法が好適である。この方法によれば、ガラスファンネルのボディ部外表面の強化領域に、ガラス中のアルカリイオンよりもイオン半径が大きいまたは等しいアルカリイオンを含有する塩と着色用の例えば銀イオンを含有する塩とを含むペーストにより陽極を形成し、ガラス中のアルカリイオンを該ペースト中のアルカリイオンで置換し、同時に銀イオンを注入することにより、前記陽極を設けた領域のみを部分的に化学強化とイオン交換着色ができるからである。

【 0 0 5 2 】

本発明において汎用ペーストは、前記塩に粘土と溶媒を加えて混合してペースト化することにより得られる。ペーストの粘度は、塗布の作業性や溶媒のしみ出し防止等から $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度になるように溶媒量を加減して調整する。前記のアルカリイオンを含有する塩としては、硝酸カリウム、炭酸カリウムなどが代表的なものとして挙げられるが、通常は硝酸カリウムが用いられる。しかし、複数の塩を組み合わせ使用したり、必要に応じて他の成分を添加することもできる。また、銀イオンを含有する塩としては、通常硝酸銀が用いられる。前記粘度は塩を均一に分散混合して溶媒によりペースト化する機能を有しており、二酸化珪素を主成分とするカオリン等が好ましく使用できる。

【 0 0 5 3 】

強化用のアルカリイオンを含有する塩として硝酸カリウム、着色用の銀イオンを含む塩として硝酸銀を使用する場合、硝酸カリウムと硝酸銀との混合比率は、硝酸銀が $5 \sim 50$ モル%の範囲が好ましく、 $10 \sim 40$ モル%の範囲であれば更に好ましい。硝酸銀が 5 モル%未満であると、着色が不均一となりカリウムイオンによる圧縮応力にむらを生ぜしめるので好ましくない。また、硝酸銀が 50 モル%を超えると、前記圧縮応力が低下し所望の化学強化を得ることが困難となる。

【 0 0 5 4 】

前記溶媒としては前記塩の融点以下の温度で完全に分解消失または揮発する有

機溶媒が最も好ましい。従来使用されている水は、前記したようにガラスファンネルのボディ部のような三次元的構造を有するガラス表面に対しては、ペーストを塗布した後、塗布部分からしみ出して広がるため、ペーストを塗布した部分より広い範囲が化学強化される。そして、この水の広がり、ペースト厚さ、湿度、ガラス表面の凹凸や傾斜などの形態などにより変わるため、化学強化する範囲を一定にすることが実質的に難しくなる。

【 0 0 5 5 】

これに対し、有機溶媒は水溶媒におけるこのような問題を容易に解消できる点で優れている。該有機溶媒としては、プロプレングリコール、エチレングリコール、グリセリンなどを例挙でき、特にプロプレングリコール、エチレングリコールが好ましい。なお、選択された有機溶媒は、常温で液体となる所望の分子量を持っているものが用いられる。

【 0 0 5 6 】

前記ペーストは、ガラスファンネルの少なくともボディ部外表面の強化領域に陽極として部分的に設けられる。この場合、陽極はペーストをガラス表面に直接塗布して設けてもよいし、事前に電極部材にペーストを塗布して固着し、この電極部材を強化領域のガラス表面に被着してもよい。また、陽極をどのくらいの面積で設けるかは、真空応力が 1 0 M P a 以上の範囲を覆えることが有力な目安となる。もちろん、より広い部分に設けてもよいが、化学強化しなくても強度上問題ない部分であるので無駄である。なお、陽極の厚さは限定されないが、薄すぎると所望のイオン交換ができなくなる恐れが生じるので、1 ～ 5 m m 程度が好ましい。

【 0 0 5 7 】

一方、ガラスファンネルのボディ部の内側には陰極が設けられる。この陰極は前記陽極と同じペーストを用いて同様に設けることができるが、これに限定されない。また、陰極はボディ部の内側に共通電極として連続する単一形態で設けてもよいし、前記陽極にそれぞれ対応する単独電極として分離形態で設けても構わない。しかし、イオン交換時に印加する電圧を別々に制御するのには、後者が適している。

【 0 0 5 8 】

ガラスファンネル用ガラスはその要求される特性上、通常のソーダライムガラスと比べ電気抵抗値が非常に高い。例えば、ガラスファンネルに用いられているガラスの比抵抗値が $3.16 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ であるのに対し、ソーダライムガラスのそれは $3.16 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ である。このガラスに電流を流すためには、かなり高い電圧が必要となる。しかし、あまり高い電圧を印加すると、ガラスがその電圧に耐え切れなくなり絶縁破壊を起こす。逆に低い電圧の場合、ガラスに流れる電流値が小さくなり、アルカリイオン交換のアシスト効果が十分に得られなくなるため、化学強化に非常に長時間を要し工業的でなくなる。

【 0 0 5 9 】

電界アシスト法のイオン交換において、このように電気抵抗が大きいガラスを絶縁破壊することなく、効率よく短時間でイオン交換するには、印加する電圧をイオン交換部分のガラスの厚さに合わせて、適切に制御することが重要である。ガラスを介して印加する電圧を V (V)、ガラスの歪み点における比抵抗値を ρ ($\Omega \text{ cm}$)、化学強化する領域におけるガラスの最小厚みを T (mm) とするとき、 $5 \leq (V / L \log_e \rho) / T \leq 15$ の範囲で行うのが望ましい。特に $7 \leq (V / L \log_e \rho) / T \leq 11$ の範囲であれば一層好ましい。化学強化処理時間を短縮したい場合には、印加電圧 V を高くして $(V / L \log_e \rho) / T$ を大きくすればよいが、 $(V / L \log_e \rho) / T$ が 15 を超えるとガラスが絶縁破壊を起こす恐れがある。逆に印加電圧を低くした場合、処理時間は急激に増加する。実際に、電気抵抗が高いガラスファンネルをできるだけ短時間で化学強化するには、 $(V / L \log_e \rho) / T$ が 5 以上であることが望ましい。

【 0 0 6 0 】

かくして、陽極と陰極を設けたガラスファンネルを実際に化学強化とイオン交換着色するには、ガラスファンネルを例えば約 450°C に加熱する。この加熱の過程でペースト中の溶媒は完全に分解消失または揮発し、そして温度が約 450°C に達すると、前記電極に含有されている塩、例えば硝酸カリウムおよび硝酸銀が溶解しガラス表面に融着する。この状態で陽極と陰極との間に $200 \sim 500 \text{ V}$ 程度の電圧を印加し、溶解した硝酸カリウムのカリウムイオンを電圧印加条件

下でガラスファンネルに注入し、カリウムイオンよりイオン径が小さいガラス中のアルカリイオンと交換する。それと同時に銀イオンをガラス中に注入して着色する。なお、銀イオンは電圧の印加を停止した後も熔融塩が接触していると僅かながら注入を続ける。かくして、ガラスファンネルは強化領域が化学強化されて所望の圧縮応力層が形成されるとともに注入された銀イオンによって暗褐色もしくは赤褐色にイオン交換着色され、該ガラスファンネルが化学強化されたものであることが目視で瞬時に判別できる。

なお図示はしないが、本発明は一つのガラスファンネルのボディ部に複数のネック部を設けた多電子銃陰極線管用のガラスファンネルに対しても適用できる。

【 0 0 6 1 】

【実施例】

硝酸カリウムと硝酸銀のモル比を変えてペーストを作り、このペーストを 5 0 m m □ × 1 0 m m 厚のガラスサンプル（旭硝子製ガラスファンネルの商品コード 0 1 3 8 ガラスと同じガラス組成）の両面に塗布して陽極と陰極を形成し、該ガラスサンプルを電界アシスト法を用いて後述の印加条件で化学強化した。次いで、該ガラスサンプルの陽極側に形成される圧縮応力層について着色判定、偏光顕微鏡による圧縮応力値、圧縮応力深さを測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

本実施例において、前記ペーストは質量割合で硝酸塩（硝酸カリウム＋硝酸銀）：カオリン：プロピレングリコール＝6. 5 : 3. 5 : 3 に調製したものを用い、電界アシスト法の印加条件は、温度 4 5 0 ℃、印加電圧 3 0 0 V、電気量 4 クーロン／c m²（印加時間約 4 0 分）とした。なお、表 1 の「A g モル％」は、全硝酸塩に対する硝酸銀のモル％である。

なお、本実施例において、圧縮応力値は以下のように測定した。

【 0 0 6 3 】

ガラスの応力測定法の一つとして、ガラスが力を受けた時に生じる主応力方向の屈折率の差がその応力差に比例するという性質を利用して測定する方法がある。応力の加わったガラスに直線偏光を通すとその透過光はそれぞれの主応力の方

向に互いに直交する偏光面を持ち、かつ速度の異なる成分波に分解される。それぞれの成分波はガラスを透過した後に一方は他方よりも遅れ、またガラスの屈折率も成分波の速度に応じて、各主応力方向に異なっている。ガラスの応力差は、屈折率の差、いわゆる複屈折に比例するので、成分波の位相差がわかれば応力を測定することができる。

【0064】

この原理を利用した偏光顕微鏡により、残留応力のあるガラス断面に光を透過して、透過後の主応力方向に振動する成分の位相差を測定することにより応力を測定する。この際、ガラス透過前に偏光子を配設し、ガラス透過後に位相差を持つ板と偏光を検出する検光子を配設する。位相差を持つ板の例として、ベレックコンペンセータ、バビネコンペンセータおよび1/4波長板がある。これらを利用することにより測定したい領域の位相差をゼロとするように暗線をつくることのできるので、コンペンセータの調節量から応力の値を知ることができる。

【0065】

また、上記各種コンペンセータの変わりに、565nm前後の光路差を持たせた、わずかな光路差の変化で干渉色に変化する鋭敏色板を利用することにより、ガラス透過後のわずかな複屈折による位相差に応じた干渉色を表すことができ、色によって応力のレベルを識別可能にすることができる。この性質を利用して、ガラス断面を観察し、応力層の厚さを測定する。本実施例においては、位相差を持つ板として、ベレックコンペンセータを用いた。

【0066】

この結果より、全硝酸塩に対する硝酸銀の割合が変わっても、圧縮応力深さはほとんど変わらないが、その他は大きな影響を受けることが分かる。すなわち、硝酸銀が12モル%の実施例1と25モル%の実施例2は、化学強化部分が均一に着色し、かつ所望の圧縮応力値が得られたが、比較例1のように5モル%を下まわると、圧縮応力値は充分であるものの着色がまだら状となり満足とは言えない。逆に、比較例2のように50モル%を超えると着色は良好であるが、圧縮応力値は絶対値が最大引張り真空応力の近くまで低下し強度的に充分とは言えない。また、圧縮応力層における圧縮応力が略階段間数的に分布していることが確認

された。

【0067】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
A g モル%	1 2	3 5	3	6 0
着色の有無	有り	有り	有り	有り
着色の均一さ	均一	均一	不均一	均一
圧縮応力値 (MP a)	2 0 2	1 5 6	2 5 1	4 5
圧縮応力深さ (μ m)	6 0	6 1	6 0	6 2

【0068】

【発明の効果】

本発明は、以上説明したようにガラスファンネルのボディ部の強化領域を部分的に化学強化するとともに、該化学強化部分のガラスに着色用イオンを注入して着色しているので、軽量で強度的に安全でありかつ電子ビームの偏向角度を大きくして奥行きを短縮できるガラスファンネルが得られるのはもちろん、該ガラスファンネルが化学強化されていることを目視で瞬時に判別できる。これにより、ガラスファンネルの製造加工工程や陰極線管の製造工程における管理が容易となり、かつトラブルを解消できる。

【0069】

また、本発明はガラスファンネルの前記化学強化と着色を電界アシスト法で行うことにより、化学強化と着色を同じ設備で同時に効率的に行うことができるので、イオン交換着色した化学強化ガラスファンネルを低コストで製造できる。さらに、圧縮応力をガラスの厚さ方向に略階段関数的に分布させることができるので、陰極線管にしたとき大きい引張り真空応力が作用しても、前記圧縮応力層の有効な厚さを引き続き確保できる。さらにまた、前記化学強化を電界アシスト法とペースト化学強化法の併用で行うことにより、大型でしかも三次元構造を有するガラスファンネルの化学強化とイオン着色を簡便にできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のガラスファンネルを用いた陰極線管用ガラスバルブの正面図。

【図 2】本発明に係るガラスファンネルの一例を示す斜視図。

【図 3】化学強化における電界アシスト法と熱拡散法によるイオン注入深さと注入イオン濃度との関係を示すグラフ。

【図 4】本発明における電界アシスト法の強化圧縮応力の分布図。

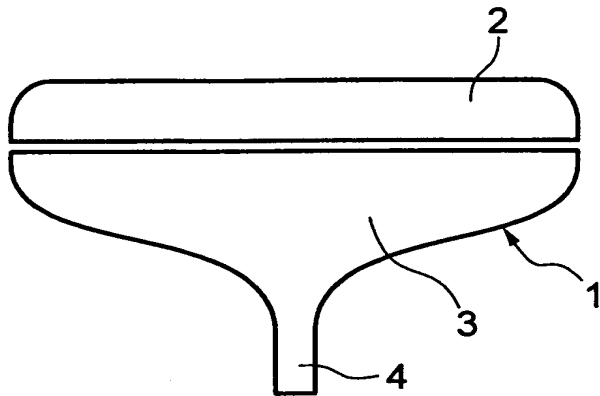
【図 5】ガラスファンネルにおける偏向角度と最大引張り真空応力との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

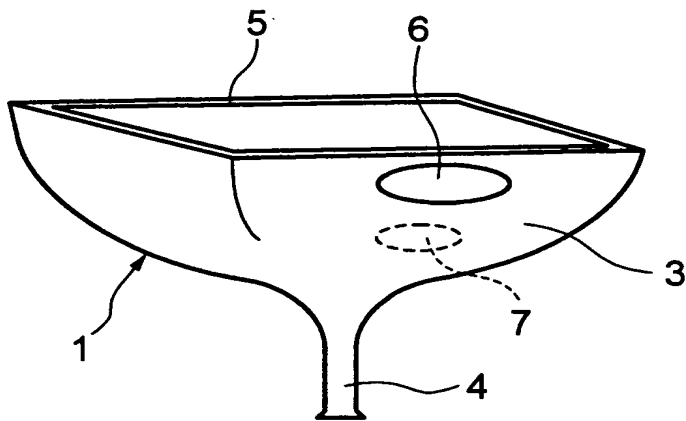
- 1 : ガラスファンネル
- 2 : ガラスパネル
- 3 : ボディ部
- 4 : ネック部
- 5 : 開口端
- 6 : 最大引張り真空応力を含む領域
- 9 : 最大熱応力を含む領域

【書類名】 図面

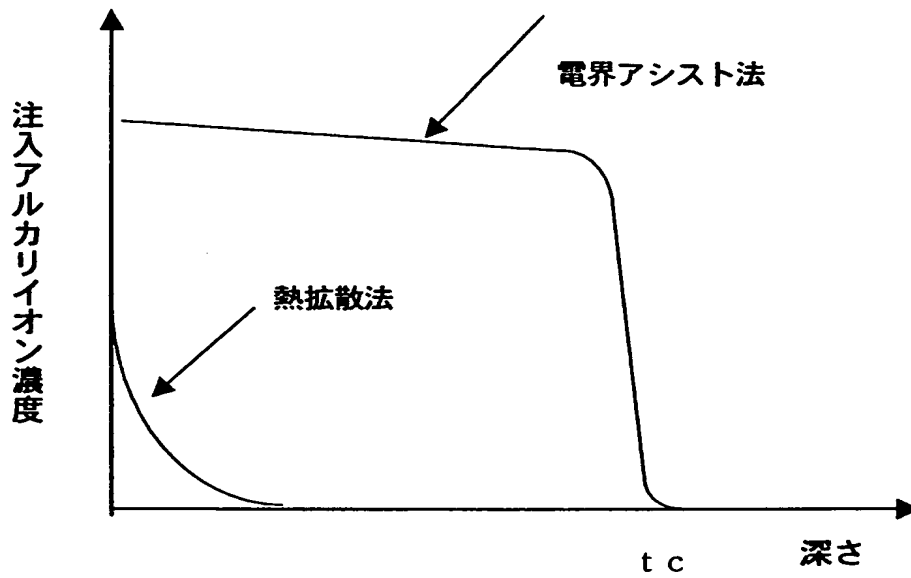
【図 1】



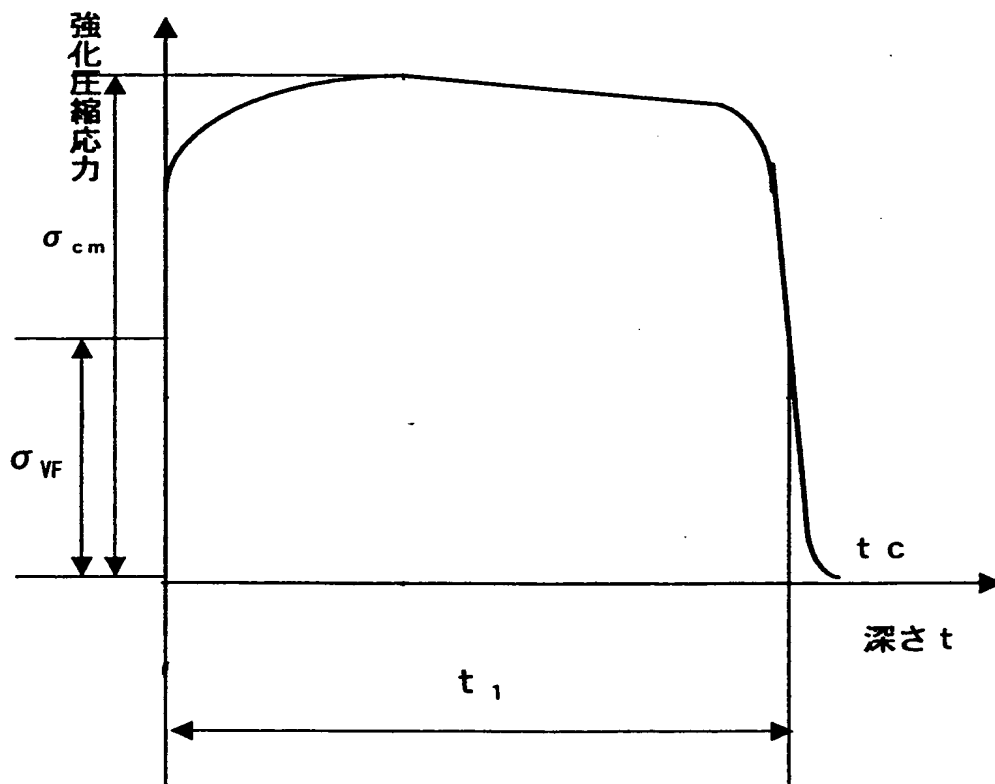
【図 2】



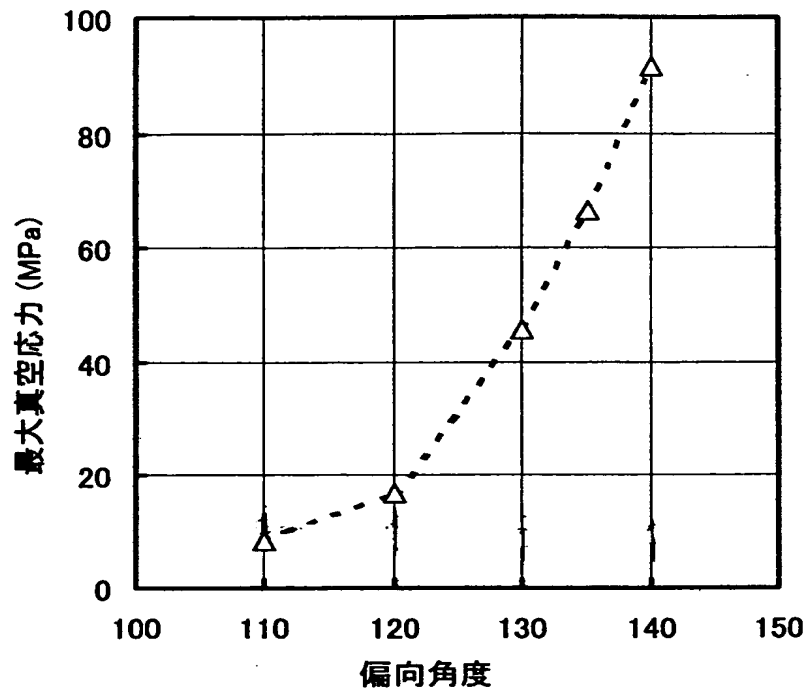
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 部分化学強化したガラスファンネルと未強化のガラスファンネルとを目視で判別する。

【解決手段】 ガラスファンネル 1 のボディ部 3 の、最大引張り真空応力が発生する領域 6 および必要に応じて更に最大熱応力が発生する領域 7 の少なくとも外表面を、硝酸カリウムと硝酸銀を含むペーストを用いて電界アシスト法により化学強化して圧縮応力層を形成すると同時に、該化学強化した領域のガラスに銀イオンを注入してイオン交換着色する。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 8 2 9 9 4
受付番号	5 0 2 0 0 9 1 8 0 4 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 6 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 6月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 0 4 4]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号

氏 名 旭硝子株式会社